

Исследование упругих и тепловых свойств нанотрубок дифенилаланина методом спектроскопии комбинационного рассеяния света

А.О. Давыдов, П.С. Зеленовский, С.Г. Васильев, В.Я. Шур

Уральский федеральный университет

Пьезоэлектрические и пироэлектрические микро- и нанотрубки дифенилаланина ($C_{18}H_{20}N_2O_3$, FF) рассматриваются как перспективный материал для создания новых биосовместимых сенсоров, трехмерных тканей, генераторов и т.п.[1.2]. Применение пептидных наноструктур может включать в себя такие области как тканевая инженерия и нанoeлектроника. Исследование упругих и тепловых свойств имеет важное значение для любых прикладных применений. До сих пор детального исследования этих свойств не было выполнено. В этой работе мы демонстрируем применение конфокальной микроскопии комбинационного рассеяния для анализа упругих констант, модуля Юнга, модуль упругости и теплоемкости нанотрубок FF. Эти физические свойства определяются колебаниями решетки и могут быть проанализированы в контексте простой механической модели нанотрубки.

Микро- и нанотрубки выращивались из раствора порошка FF (Vachem AG, Германия) в 1,1,1,3,3,3-гексафторо-2-пропанолe с добавлением деионизованной воды [3]. Спектры КРС измерялись с помощью конфокального микроскопа комбинационного рассеяния Alpha 300AR, экспериментальное измерение модуля Юнга производилось сканирующим нанотвердомером NanoScan 4D (FSBI TISNCM, Россия).

Низкочастотная область спектра комбинационного рассеяния (от 10 до 375 см⁻¹) взятая при комнатной температуре была использована для определения эффективной частоты колебаний решетки нанотрубок FF, а также была использована в расчете силовых постоянных и эффективных упругих констант. Эффективные силовые константы, рассчитанные из эффективной частоты колебаний решетки, были использованы для расчета теплоемкости нанотрубок FF. Схема взаимодействия в нанотрубке FF показана на рис. 1. Написав уравнения движения для такой системы можно получить дисперсионное соотношение

$$\omega^2 = \frac{\alpha}{2} \lambda(\kappa) \left[1 \pm \sqrt{1 - 4\lambda(\kappa)^{-2} \frac{f(\kappa)g(\kappa) - 1}{\mu M}} \right] \quad (1)$$

где $\kappa = ka$, k - волновой вектор, a - параметр элементарной ячейки, $\mu^{-1} = m_1^{-1} + m_2^{-1}$ - приведенная масса, $M = m_1 + m_2$ - полная масса рассматриваемой элементарной ячейки,

$\lambda(ka) = \frac{f(ka)m_2 + g(ka)m_1}{m_1m_2}$, $f(ka) = 1 + 2\frac{\beta}{\alpha}(1 - \cos(ka))$, $g(ka) = 1 + 2\frac{\gamma}{\alpha}(1 - \cos(ka))$. Для

определения силовых констант α, β, γ использовалась эффективная частота решеточных колебаний. В центре зоны Бриллюэна ($k = 0$) дисперсионное соотношение переписывается как

$\omega_{opt} = \sqrt{\frac{\alpha}{\mu}}$. Поскольку измерения КР проводятся при $k = 0$, то используя такое соотношение

можно рассчитать силовую константу α . Для расчета силовой константы β использовался первопринципальный расчет компонент тензора упругости.[4] Расчет теплоемкости по определению,

$$C_v = \left(\frac{\partial E}{\partial T} \right)_v = \int D(\omega) \hbar \omega \frac{\partial \langle n \rangle}{\partial T} d\omega \quad (2)$$

где $D(\omega)$ - число колебаний, частоты которых лежат в интервале между ω и $\omega + d\omega$,

$D(\omega)d\omega = \frac{L}{\pi} \frac{dk}{d\omega} d\omega$; $\langle n \rangle$ - средние значения квантовых чисел при тепловом равновесии,

определяющиеся из формулы Планка $\langle n \rangle = 1 / (e^{\frac{\hbar\omega}{k_b T}} - 1)$. Полученное значение составляет около

1617 кг Дж⁻¹ К⁻¹ и близко к значению 1871 кг Дж⁻¹ К⁻¹, определенное с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии.

Полученные упругие константы также использовались для оценки поперечного модуля Юнга. Модуль Юнга может быть записан в терминах упругих постоянных C_{ij} :

$$E_T = \frac{C_{11}^2 C_{33} + 2C_{13}^2 C_{12} - 2C_{11} C_{13}^2 - C_{33} C_{12}^2}{C_{11} C_{33} - C_{13}^2} \quad (3)$$

здесь C_{ij} имеет связь с силовыми постоянными χ_{ij} , определяемая уравнением:

$$C_{ij} = \frac{1}{2} \frac{\chi_{ij} a_i a_j}{V} \quad (4)$$

где a_i и a_j соответствуют параметрам решетки, V – объем элементарной ячейки. Полученное значение $E_T = 16 \text{ ГПа}$ согласуется с экспериментальными данными и первопринципными расчетами [4]. Анализ экспериментальных и расчетных данных позволил сделать вывод о важной роли воды внутри нанотрубок.

Исследование выполнено с использованием оборудования УЦКП «Современные нанотехнологии» УрФУ за счет гранта Президента РФ для молодых ученых-кандидатов наук (14.Y30.15.6554-МК) и при финансовой поддержке Правительства РФ (постановление 211, контракт 02.A03.21.0006).

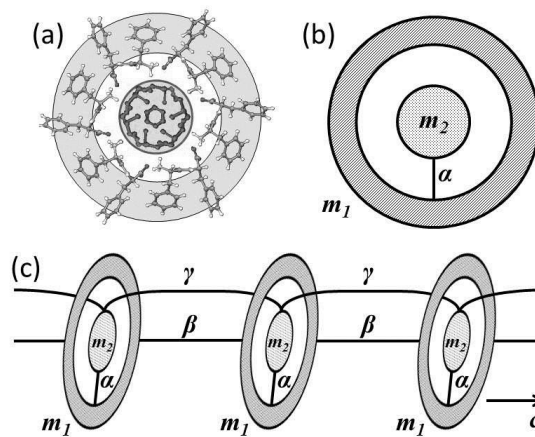


Рис. 1. Схема взаимодействия в нанотрубке FF. (а) Элементарная ячейка нанотрубки FF; (б) представление эффективных масс, введённых для элементарной ячейки; (в) формирование нанотрубки FF в модели эффективных масс.

Литература

1. *Tayi A.S., Matsumoto M.* Supramolecular ferroelectrics // *Nature Chem.* 2015. V. 7. P. 281.
2. *Horiuchi S., Tokura Y.* Organic ferroelectrics // *Nature Mater.* 2008. V. 7. P. 357.
3. *Nuraeva A.S., Vasilev S.G. Vasileva D., Zelenovskiy P., Chezganov D., Esin A., Kopyl S., Romanyuk K., Shur V.Ya., Kholkin A.L.* Evaporation-Driven Crystallization of Diphenylalanine Microtubes for Microelectronic Applications // *Cryst. Growth Des.* 2016. V. 16. P. 1472.
4. *Azuri I., Gazit E. Adler-Abramovich L., Hod E., Kronik L.* Why Are Diphenylalanine-Based Peptide Nanostructures so Rigid? // *J. Am. Chem. Soc.* 2014. V. 136. P. 963.